OPCIÓN A

CUESTIÓN 2.- Para las siguientes moléculas: H_2O , NH_3 , CH_4 y HCl indica, razonando la respuesta:

- a) Estructura electrónica de Lewis.
- b) Geometría.
- c) Polaridad.

Solución:

a) La estructura de Lewis de una molécula consiste en representarla con los pares de electrones de enlaces y de no enlaces, si los hay, alrededor del átomo central y los periféricos. Para ello, conviene conocer la configuración electrónica de la capa de valencia de los átomos constituyentes de cada molécula. Estas son: $H = 1s^1$; $O = 2s^2 2p^4$; $N = 2s^2 2p^3$; $C = 2s^2 2p^2$ y $Cl = 1s^2 2p^5$, de donde se deduce que la covalencia (número de electrones desapareado para formar enlaces covalentes) de los átomos de cada molécula son: 1 para el H; 2 para el O; 3 para el N; 4 para el C (promociona uno de los electrones 2s al orbital 2p vacío y queda con 4 electrones desapareados) y 1 para el Cl.

Al átomo de O le quedan además 2 pares de electrones no compartidos, siendo la estructura de Lewis para la molécula de agua:

El átomo de N aún contiene en la molécula de amoniaco un par de electrones no compartidos, siendo la estructura de Lewis de la molécula:

El átomo de C en la molécula de metano no contiene pares de electrones no compartidos, sólo pares de electrones de enlace, 4, por lo que la estructura de Lewis de la molécula es:

En la molécula HCl en la que ambos átomos presentan covalencia 1 y el de cloro posee además 3 pares de electrones no compartidos, su estructura de Lewis es:

H:CI:

b) La teoría RPECV dice que los pares de electrones enlazantes y libres que rodean al átomo central, se alejan entre sí lo suficiente a fin de conseguir la mínima repulsión entre ellos, dirigiéndose a determinadas direcciones en el espacio que proporciona a la molécula una determinada geometría.

En la molécula de agua, los orbitales con los pares de electrones enlazantes y no enlazantes se dirigen hacia los vértices de un tetraedro, situándose los dos átomos de hidrógeno en dos de sus vértices y los dos pares de electrones libres en los otros dos, presentando la molécula geometría angular. Debido a la interacción de los pares de electrones enlazantes y no enlazantes, el ángulo de enlace es inferior a 109 °, concretamente 104,5 °.

En la molécula $\mathrm{NH_3}$ los orbitales con los pares de electrones enlazantes y no enlazantes se dirigen hacia los vértices de un tetraedro, situándose los 3 átomos de hidrógeno en los vértices de la base del tetraedro, y el par de electrones libres en el vértice superior, presentando la molécula una geometría piramidal trigonal.

H H H

La molécula de metano, CH₄, con cuatro pares de electrones enlazantes adquiere, por la razón expuesta en los apartados anteriores, una geometría tetraédrica, pues los átomos de hidrógeno se ubican en los vértices del tetraedro al que se dirigen los pares de electrones enlazantes.

La molécula HCl, con un solo enlace covalente presenta geometría lineal.

c) Una molécula es apolar cuando la resultante de los momentos dipolares de sus enlaces (suma vectorial) es cero, mientras que si dicho momento es distinto de cero la molécula es polar. La geometría de la molécula tiene una gran incidencia en la polaridad o no de la molécula.

En las moléculas H_2O , NH_3 y HCl, los enlaces, debido a la gran diferencia de electronegatividad entre los átomos de H y centrales, se encuentran muy polarizados, y en las dos moléculas primeras su geometría hace que la suma vectorial de los momentos dipolares de los enlaces sea superior a cero, por lo que ambas son polares. En la tercera, por estar constituida por un solo enlace, su momento dipolar resultante coincide con el de su enlace, por lo que también es polar. Finalmente, la molécula de metano, CH_4 , con enlaces casi sin polarizar y debido a la geometría molecular, su momento dipolar resultante es cero y, por ello, es una molécula apolar.

La estructura de Lewis también puede obtenerse a partir de la determinación de ciertos números, de los cuales se hallan los pares de electrones de enlaces y libres de cada molécula. Estos números, para la molécula de NH₃, por ejemplo, son:

n: número total de electrones de valencia necesarios para que todos los átomos adquieran estructura de gas noble; en este supuesto: $n = 2 e^- \cdot 3$ (H) + 8 $e^- \cdot 1$ (H) = 14 e^- ; v: numero total de electrones de valencia; en el ejemplo: $v = 1 e^{-} \cdot 3$ (H) + 5 $e^{-} \cdot 1$ (N) = 8 e^{-} ; c: número de electrones que forman enlace en la molécula; c = n - v: $14 e^- - 8 e^- = 6 e^- = 3$ pares de electrones de enlace; s: número de electrones libres, de no enlace en la molécula: $s = v - c = 8 e^{-} - 6 e^{-} = 2 e^{-} = 1$ par de electrones no compartidos o libres. Situando ahora el átomo central y recordando que el átomo de H no posee pares de electrones sin compartir, se obtiene la estructura anteriormente representada.

CUESTIÓN 3.- El permanganato potásico reacciona con el sulfuro de hidrógeno, en medio ácido sulfúrico, dando, entre otros productos, azufre elemental y sulfato de manganeso.

- a) Escribe y ajusta la reacción por el método del ión-electrón.
- b) Indica las especies que se oxidan o se reducen, indicando cual es la especie oxidante y cual es la especie reductora.
- Suponiendo que la reacción es total, calcula los gramos de KMnO₄ que habrá que utilizar para obtener 4 g de azufre elemental.

DATOS: $A_r(Mn) = 54,94 \text{ u}$; $A_r(K) = 39,10 \text{ u}$; $A_r(O) = 16 \text{ u}$; $A_r(S) = 32,07 \text{ u}$.

Solución:

 $M (MnSO_4) = 158,04 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$

a) La reacción de oxido-reducción molecular es:

 $KMnO_4 \ + \ H_2S \ + \ H_2SO_4 \ \to \ MnSO_4 \ + \ S \ + \ K_2SO_4 \ + \ H_2O$

En esta reacción las semirreacciones de oxidación y reducción son:

Semirreacción de oxidación: $S^{2-} - 2 e^- \rightarrow S$ Semirreacción de reducción: $MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4 H_2O$

Multiplicando la semirreacción de oxidación por 5 y la de reducción por 2 para que se igualen los electrones intercambiados y sumándolas para eliminarlos, se obtiene la ecuación iónica ajustada:

$$5 S^{2-} - 10 e^{-} \rightarrow 5 S$$

 $2 MnO_{4}^{-} + 16 H^{+} + 10 e^{-} \rightarrow 2 Mn^{2+} + 8 H_{2}O$

molecular, teniendo presente que 10 H⁺ corresponden al H₂S, queda ésta ajustada:

$$2 \text{ KMnO}_4 + 5 \text{ H}_2\text{S} + 3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{ MnSO}_4 + 5 \text{ S} + \text{ K}_2\text{SO}_4 + 8 \text{ H}_2\text{O}$$

- b) La especie que se oxida es el H₂S y la que se reduce el KMnO₄, siendo la especie oxidante la que provoca la oxidación de otra, el KMnO₄ que a su vez se reduce, y la especie reductora la que reduce a otra, el H₂S que a su vez se oxida.
- c) Aplicando a la masa de sustancia que se quiere obtener los correspondientes factores de conversión y relación molar, se obtiene la masa necesaria del reactivo que se busca.

$$4 \cdot g \cdot S \cdot \frac{1 \cdot mol \cdot S}{32 \cdot g \cdot S} \cdot \frac{2 \cdot moles \cdot KMnO_4}{5 \cdot moles \cdot S} \cdot \frac{158,04 \cdot g \cdot KMnO_4}{1 \cdot mol \cdot KMnO_4} = 7,90 \cdot g \cdot KMnO_4$$

Resultado: c) 7,90 g KMnO₄.

PROBLEMA 1.- El CaCO₃ se descompone térmicamente para dar CaO (s) y CO₂ (g).

- a) Calcula el cambio de entalpía en kJ cuando en la reacción se producen 48,02 g de CO₂.
- b) Razona la espontaneidad de una reacción química en función de los posibles valores positivos o negativos de ΔH y ΔS .

DATOS: ΔH_{f}^{0} CaO (s) = -635.6 kJ·mol⁻¹; ΔH_{f}^{0} CO₂ (g) = -393.5 kJ·mol⁻¹; ΔH_{f}^{0} CaCO₃ (s) = -635.6 kJ·mol⁻¹; ΔH_{f}^{0} CaCO₃ (s) = -393.6 kJ·mol⁻¹; ΔH_{f}^{0} CaCO₃ (s) = -635.6 $1206,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Solución:

```
M (CO_2) = 44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.
```

a) La reacción de descomposición es: $CaCO_3$ (s) \rightarrow CaO (s) + CO_2 (g). La variación de su entalpía es: $\Delta H_{f}^{o} = \Sigma \Delta H_{f}^{o}$ $\Sigma \Delta H_{f}^{0}[CaCO_{3}(s)] = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 635.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-1206.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = 177.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$

Si para descomponer 1 mol de CaCO₃ se necesita aplicar a la reacción una cantidad de energía igual a 177,8 kJ, aplicando a la cantidad de CO₂ que se quiere obtener los factores de conversión que se necesiten, se obtiene la variación de entalpía que se produce:

$$48,02 - \frac{1 \, mol \, CO_2}{44 \, \frac{g \, CO_2}{2}} \cdot \frac{1 \, mol \, CaCO_3}{1 \, mol \, CO_2} \cdot \frac{177,8 \, kJ}{1 \, mol \, CaCO_3} = 194,044 \, kJ$$

- b) La espontaneidad de un proceso viene dada por el valor de ΔG , que se obtiene de la expresión: $\Delta G = \Delta H T \cdot \Delta S$. Si dicho valor es negativo, $\Delta G < 0$, el proceso es espontáneo; si es positivo, $\Delta G > 0$, no es espontáneo; y si $\Delta G = 0$, el proceso se encuentra en equilibrio, dependiendo su espontaneidad del valor de la temperatura.
- 1°.- Si $\Delta H > 0$ y $\Delta S < 0$, el valor de ΔG es siempre positivo, $\Delta G > 0$, pues al ser el producto $T \cdot \Delta S$ negativo se suma al valor positivo de ΔH , por lo que el proceso nunca puede ser espontáneo.
- $2^{\circ}.\text{-}$ Para el caso $\Delta H < 0$ y $\Delta S < 0$, la espontaneidad del proceso depende de la temperatura, pues al ser el producto $T \cdot \Delta S$ negativo se suma a $\Delta H,$ y como es fácil deducir de la expresión, si el valor de T es elevado, el producto $T \cdot \Delta S$ supera en valor absoluto al de ΔH y la suma total es positiva, $\Delta G > 0$, por lo que nunca será el proceso espontáneo. Por el contrario, si el valor de T es bajo, el producto de $T \cdot \Delta S$ es inferior en valor absoluto al de ΔH y la suma total es siempre negativa, $\Delta G < 0$, siendo ahora el proceso espontáneo.
- 3°.- Si $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0$; el producto $T \cdot \Delta S$ es siempre positivo, por lo que, si al valor negativo de ΔH se le resta cualquier cantidad, el resultado es siempre un valor negativo, $\Delta G < 0$, por lo que el proceso es espontáneo a cualquier temperatura.
- $4^{\circ}.\text{-}$ Por último, si $\Delta H>0$ y $\Delta S>0;$ al ser el $\,$ producto $T\cdot\Delta S$ y ΔH positivos, la espontaneidad del proceso depende de la temperatura. Si es elevada el producto $T\cdot\Delta S$ es mayor que el valor de ΔH y la diferencia negativa, $\Delta G<0,$ siendo el proceso espontáneo; mientras que si es baja, el producto $T\cdot\Delta S$ es inferior al valor de ΔH y la variación de energía libre de Gibbs es positiva, $\Delta G<0,$ por lo que el proceso, en estas condiciones, no es espontáneo.

Resultado: a) $\Delta H_{r}^{0} = 194,044 \text{ kJ}.$

OPCIÓN B

PROBLEMA 1.- El carbonato de magnesio, MgCO₃, reacciona con ácido clorhídrico, HCl, para dar cloruro de magnesio, dióxido de carbono y agua.

- a) Calcula el volumen de ácido clorhídrico, de densidad 1,16 g \cdot mL⁻¹ y 32 % en peso, que se necesitará para que reacciona con 30,4 g de carbonato de magnesio.
- b) Si en el proceso anterior se obtienen 7,6 L de dióxido de carbono, medidos a 1 atm y 27 °C, ¿cuál ha sido el rendimiento de la reacción?

DATOS: $A_r(C) = 12 \text{ u}; \ A_r(Mg) = 24,31 \text{ u}; \ A_r(O) = 16 \text{ u}; \ R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$

Solución:

 $M (MgCO_3) = 84.31 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$

a) La reacción molecular ajustada es: $MgCO_3 + 2 HCl \rightarrow MgCl_2 + CO_2 + H_2O$.

La estequiometría de la ecuación química indica que, por cada mol de carbonato que reacciona se consumen dos moles de ácido clorhídrico, luego, determinando los moles de carbonato de magnesio que reaccionan se obtienen los de ácido clorhídrico (el doble), y hallando la molaridad de la disolución de dicho ácido que se emplea, se calcula el volumen de disolución a emplear.

Los moles de MgCO₃ son:
$$30.4 \pm \frac{MgCO_3}{84.31 \pm \frac{MgCO_3}{84.$$

Luego, de ácido clorhídrico se consumen $2 \cdot 0.36 = 0.72$ moles.

La molaridad de la disolución de HCl es:

1,16
$$\frac{g \text{ disolución}}{mL \text{ disolución}} \cdot \frac{1000 \text{ mL disolución}}{1 \text{ L disolución}} \cdot \frac{32 \text{ g HCl}}{100 \text{ g disolución}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g HCl}} = 10,17 \text{ M, y aplicando}$$

la definición de molaridad, despejando el volumen, sustituyendo las otras variables por sus valores y operando, sale:

$$V = \frac{moles}{M} = \frac{0.72 \text{ moles}}{10.17 \text{ moles} \cdot L^{-1}} = 0.07080 \text{ L} = 70.80 \text{ mL}.$$

b) Los moles de CO₂, según la estequiometría y reacción completa, son los mismos que se han consumidos de MgCO₃, 0,36 moles. Luego, determinando los moles de CO₂ despejándolos de la ecuación de los gases ideales y comparándolos con los que se obtendrían en la reacción completa, se determina el

rendimiento de la reacción:
$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1 \cdot atm \cdot 7, 6 \cdot E}{0,082 \cdot atm - E \cdot mol^{-1} \cdot E^{-1} \cdot 300 \cdot E} = 0,31$$

moles de CO₂, por lo que el rendimiento de la reacción es: rendimiento = $\frac{0.31}{0.36} \cdot 100 = 86.11 \%$

Resultado: a) 70,80 mL; b) rendimiento = 86,11 %.

CUESTIÓN 1.- El vanadio, de número atómico 23, se encuentra en la naturaleza formando 2 isótopos con masas iguales a 50 y 51 uma.

- a) Determina el número de neutrones que tiene cada uno de los isótopos.
- b) Escribe la configuración electrónica del vanadio.
- c) Calcula la abundancia relativa de los dos isótopos si la masa atómica, que aparece en las tablas periódicas, del vanadio es igual a 50,94 uma.

Solución:

a) La suma de protones (Z) y neutrones (N) proporciona la masa atómica A: Z + N = A, luego, despejando N, sustituyendo las otras variables y operando, sale para N en cada uno de los isótopos el valor:

$$N = A - Z = 50 - 23 = 27$$
 neutrones; $N = 51 - 23 = 28$ neutrones.

b) Los electrones de la corteza de un átomo de vanadio, por ser eléctricamente neutro, son los mismos que las cargas positivas del núcleo, 23, por lo que su configuración electrónica es:

$$V(Z = 23)$$
: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$.

c) La masa atómica de un elemento se obtiene multiplicando la masa isotópica de cada isótopo por su abundancia y sumando los valores obtenidos, es decir:

$$A_{r}(V) = \frac{51 \cdot x + 50 \cdot (100 - x)}{100} \implies 50,94 = \frac{51 \cdot x + 50 \cdot (100 - x)}{100} \implies x = 94. \text{ Luego, el isótopo}$$
 de masa 51 tiene una abundancia de 94 % y el de masa 50 del 6 %.

CUESTIÓN 3.- Nombra los compuestos orgánicos y los grupos funcionales que contienen. Señala el tipo de hibridación que presentan los átomos de carbono:

- a) $CH_3 CH_2 CONH_2$.
- b) $CH_3 CHOH CH_2 CH_3$
- $c) \quad CH_3-CH_2-NH-CH_3$
- d) CH₃ CH₂ COOCH₃.

Solución:

- a) Propanamida. El grupo funcional es el amida, CONH $_2$. La hibridación de los C (2) y C (3) es sp 3 , mientras que la del grupo funcional es sp 2 .
 - b) 2-butanol. El grupo funcional es alcohol, OH. Todos los carbonos presentan hibridación sp³.
 - c) Etilmetilamina. Grupo funcional amina, –NH– (secundaria). Todos presentan hibridación sp³.
- d) Propanoato de metilo. Grupo funcional ester, -COO-. Hibridación sp² para el C del grupo funcional y sp³para los demás.